

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-11646

(43) 公開日 平成9年(1997)1月14日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
B 41 M 5/38

識別記号 庁内整理番号  
7416-2H  
7416-2H

F I  
B 41 M 5/26

技術表示箇所  
101B  
101F

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全16頁)

(21) 出願番号 特願平7-187869

(22) 出願日 平成7年(1995)6月30日

(71) 出願人 000005201  
富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地  
(72) 発明者 今村 直也  
静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フィルム株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 柳川 泰男

(54) 【発明の名称】 热転写シート

(57) 【要約】

【目的】 光熱変換層の上に設ける層の塗布液による影響がなく、高い耐熱性や耐湿性などの性能の高い光熱変換層を有し、かつかぶりが少なく良好な転写画像を与える熱転写シートを提供する。

【構成】 支持体上に、光熱変換物質とポリアミド酸を含む塗布液を塗布、乾燥して得られた光熱変換層、及び熱可塑性樹脂と色剤とを含む画像形成層をこの順に設けてなる熱転写シート。支持体上に、光熱変換物質とポリアミド酸を含む塗布液を塗布、乾燥して得られた光熱変換層、感熱剥離層、及び熱可塑性樹脂と色剤とを含む画像形成層をこの順に設けてなる熱転写シート。支持体上に、光熱変換物質とポリアミド酸を含む塗布液を塗布、乾燥して得られた光熱変換層、及び熱可塑性樹脂と昇華性色素とを含む画像形成層をこの順に設けてなる熱転写シート。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、光熱変換層、及び熱可塑性樹脂と色剤とを含む画像形成層をこの順に設けてなる熱転写シートにおいて、該光熱変換層が、光熱変換物質とポリアミド酸を含む塗布液を塗布、乾燥して得られたものであることを特徴とする熱転写シート。

【請求項2】 支持体上に、光熱変換層、感熱剥離層、及び熱可塑性樹脂と色剤とを含む画像形成層をこの順に設けてなる熱転写シートにおいて、該光熱変換層が、光熱変換物質とポリアミド酸を含む塗布液を塗布、乾燥して得られたものであることを特徴とする熱転写シート。

【請求項3】 支持体上に、光熱変換層、及び熱可塑性樹脂と昇華性色素とを含む画像形成層をこの順に設けてなる熱転写シートにおいて、該光熱変換層が、光熱変換物質とポリアミド酸を含む塗布液を塗布、乾燥して得られたものであることを特徴とする熱転写シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、レーザ光を用いて高解像度の画像を形成する画像形成方法に利用される熱転写シートに関するものである。特に、本発明はデジタル画像信号からレーザ記録により、印刷分野におけるカラープルーフ（D D C P : ダイレクト・ディジタル・カラープルーフ）、あるいはマスク画像を作成するために有用な画像形成方法に利用できる熱転写シートに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 グラフィックアート分野においてカラー原稿からリスフィルムにより一組の色分解フィルムを作成し、それを用いて印刷版の焼付けが行なわれているが、本印刷（実際の印刷作業）を行なう前に、色分解フィルムからカラープルーフを作成し、色分解工程での誤りのチェック、色補正の必要性のチェック等が一般的に行なわれている。このカラープルーフ用の材料としては、実際の印刷物との近似性から、印刷本紙を用いることが好ましく、また色材は顔料を用いることが好ましいとされている。また、中間調画像の高再現性を可能とする高解像力の実現や、高い工程安定性も望まれている。そして、更に、現像液を用いない乾式のプルーフ作成法への要望も高い。

【0003】 また最近の印刷前工程（プリプレス分野）における電子化システムの普及に伴い、デジタル信号から直接カラープルーフを作成する材料と記録システムに対する要求が高まっている。このような電子化システムでは、特に高画質のカラープルーフを作成する必要があり、一般的には150線／インチ以上の網点画像を再現させる必要がある。そして、デジタル信号から高画質のプルーフを記録するためには、デジタル信号により変調可能で、かつ記録光を細く絞り込むことが可能なレーザ光を記録ヘッドとして用いる必要がある。このた

10

20

30

40

50

め、レーザ光に対して高い記録感度を示し、かつ高精細な網点を再現可能にする高解像力を示す記録材料の開発が必要となる。

【0004】 従来から、レーザ光を利用した転写画像形成方法に用いられる記録材料としては、支持体上に、レーザ光を吸収して熱を発生する光熱変換層、及び熱溶融性のワックス、バインダなどの成分中に分散されてなる顔料からなる画像形成層をこの順に有する熱溶融転写シート（特開平5-58045号公報）、あるいは支持体上に、レーザ光を吸収して熱を発生する光熱変換層、及びバインダ中に分散してなる昇華性色素からなる画像形成層をこの順に有する昇華性色素転写シート（特開昭63-104882号公報、あるいは特開平4-208496号公報）が知られている。これらの記録材料を用いる画像形成方法では、レーザ光の照射を受けた領域の光熱変換層で発生した熱によりその領域に対応する画像形成層が前者の場合は熱溶融により、また後者の場合は昇華性色素の昇華により、転写シート上に積層配置された受像シート上に転写され、受像シート上に転写画像が形成される。

【0005】 また、上記のような高精細な網点を再現可能にする高解像力を示すレーザ光を用いる記録材料の一例としては、特表平2-501552号公報に記載された、透明な支持体の上に熱流動性の画像形成表面層と多孔質または粒子状の画像形成物質層とを配置し、これにレーザ光を照射することにより、被照射部分の画像形成物質層を支持体に固着させ、次にレーザ光を照射しなかった部分を剥ぎ取ることにより、支持体表面に画像形成物質のレプリカ像を形成する方法が知られている。上記の画像形成方法では、画像はそのまま透明な支持体上に形成されるため、支持体が制限され、また多色画像の形成についての配慮がなされていないなどの理由で、多色画像を印刷本紙などに形成することが望ましいカラープルーフ作成には適していない。このため、多色画像を印刷本紙に形成する目的でも使用可能な画像形成方法の開発が行なわれている。

【0006】 特開平6-219052号公報には、支持体上に、光熱変換物質を含む光熱変換層、非常に薄層（0.03～0.3μm）の熱剥離層、色材を含む画像形成層がこの順に設けられて構成され、該熱剥離層の介在により結合されている該画像形成層と光熱変換層との間の结合力が、レーザ光の照射により小さくなる熱転写シートを用いて、その熱転写シート上に積層配置した受像シート上に高精細画像を形成する画像形成方法が記載されている。この画像形成方法で使用する画像形成システムは、所謂「アブレーション」を利用したシステムであって、具体的には、レーザ光の照射を受けた領域で熱剥離層が一部分解し、気化するため、その領域での画像形成層と光熱変換層との間の接合力が弱まり、その領域の画像形成層が上に積層した受像シートに転写される現

象を利用している。このアプレーションを利用する画像形成方法は、受像シート材料として受像層（接着層）を付設した印刷本紙を用いることができる、またそれぞれ色の異なる画像を作成して次々と受像シート上に重ね合せることができ、従って多色画像が容易に得られること、また高精細な画像が容易に得られることなどの多くの利点があり、特にカラープルーフ（D D C P：ダイレクト・ディジタル・カラープルーフ）、あるいは高精細なマスク画像を作成するために有用な方法ということができる。

【0007】上記画像形成方法に用いられる熱転写シートの各層は、重層塗布法を利用して形成されるため、各層の塗布液はその塗布、製膜が容易であることが望まれる。また光熱変換層は、光熱変換物質（通常レーザ光を吸収することができる色素）とバインダとからなる層であり、バインダは、光熱変換物質との高い分散性を有すること、また特にレーザが照射された場合には、この層は非常に高温になるため優れた耐熱性を有していることなどが要求される。従来、光熱変換層のバインダとしては、例えば、前記特開平5-58045号公報や特開平6-219052号公報にも記載されているように、アクリル酸などのアクリル系モノマーの単独重合体又は共重合体、セルロースアセテートなどのセルロース系ポリマー、ポリスチレン、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなどのビニル系ポリマー、ポリエステル、ポリアミドなどの縮合系ポリマー、ブタジエン／スチレン共重合体のようなゴム系の熱可塑性ポリマー、ポリウレタン、ポリイミド、エポキシ樹脂、そして尿素／メラミン樹脂などが使用できるものとして挙げられている。これらのうち、ポリイミド樹脂は、優れた耐熱性を有しているが、実際、光熱変換層の塗布形成に際してはこの樹脂は溶剤への溶解性が極めて悪いため使用しにくいとの問題がある。このため、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリエステルなどのポリマーが好ましく使用されているのが現状である。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者の検討によると、上記のようなポリビニルアルコールなどの水溶性のポリマーを用いて光熱変換層を構成した場合には、一般に耐湿性に劣り、高温高湿下で長期間保存した場合には色素の凝集が起る場合があった。一方、上記のような現象が比較的起りにくいポリビニルブチラール、ポリエステル樹脂などを用いて光熱変換層を構成した場合には、今度はこの光熱変換層の表面に塗布する感熱剥離層形成用塗布液、あるいは画像形成層形成用塗布液に含まれる溶剤により光熱変換層が浸され、光熱変換層に含まれる色素がこれらの上の層に移行し、その結果、光熱変換層の性能（例えば、感度）が低下したり、あるいはかぶりが発生する場合があることがわかった。

また上記のようなポリマーは耐熱性も充分でなく、従ってレーザ記録時には、熱分解や熱融着を起し易く、これにより光熱変換層の一部が画像形成層と共に転写され、良好な画像が得られなかつたり、転写操作が阻害される場合もあることもわかった。

【0009】本発明の目的は、光熱変換層の上に設ける層の塗布液による影響がなく、高い耐熱性や耐湿性などの性能の高い光熱変換層を有し、かつかぶりが少なく良好な転写画像を与える熱転写シートを提供することである。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、光熱変換層に適したバインダを求めて研究を進めた。それによると、ポリアミド酸は、上記ポリイミド樹脂に匹敵するほどの優れた耐熱性を有しており、しかもジメチルアセトアミドなどの特定の有機溶剤に溶かして使用できるため、ポリイミドに見られるような使用上の困難性もなく、塗布、製膜を容易に実施できることがわかった。従ってこのような選択性の高い溶剤を用いて形成された光熱変換層は、この上に塗布形成される層（画像形成層あるいは感熱剥離層）の塗布液により溶解されることなく、前述のような色素の移行による光熱変換層の性能の低下やかぶりの発生も生じることはない。また高い耐熱性を有しているため、上記のような転写阻害を防ぐこともできる。

【0011】本発明は、支持体上に、光熱変換層、及び熱可塑性樹脂と色剤とを含む画像形成層をこの順に設けてなる熱転写シートにおいて、該光熱変換層が、光熱変換物質とポリアミド酸を含む塗布液を塗布、乾燥して得られたものであることを特徴とする熱転写シートにある。

【0012】また本発明は、支持体上に、光熱変換層、感熱剥離層、及び熱可塑性樹脂と色剤とを含む画像形成層をこの順に設けてなる熱転写シートにおいて、該光熱変換層が、光熱変換物質とポリアミド酸を含む塗布液を塗布、乾燥して得られたものであることを特徴とする熱転写シートにもある。

【0013】更に、本発明は、支持体上に、光熱変換層、及び熱可塑性樹脂と昇華性色素とを含む画像形成層をこの順に設けてなる熱転写シートにおいて、該光熱変換層が、光熱変換物質とポリアミド酸を含む塗布液を塗布、乾燥して得られたものであることを特徴とする熱転写シートにもある。

【0014】本発明は、以下の態様であることが好ましい。

(1) 光熱変換物質とポリアミド酸を含む塗布液の乾燥温度が、300°C以下、好ましくは、200°C以下、更に好ましくは、80～150°Cの範囲である。

(2) ポリアミド酸が、芳香族系テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応により得られたものである。

(3) 光熱変換物質とバインダとの固形分重量比が1:2.0~2:1の範囲(更に好ましくは、1:1.0~1:1の範囲)にある。

(4) 光熱変換層の700~2000nmの波長域における吸光度の極大が0.1~1.3の範囲にある。

(5) 光熱変換層の膜厚が、0.03~0.8μmの範囲(さらに好ましくは、0.05~0.3の範囲)にある。

【0015】以下に、本発明を図面を参考しながら詳しく説明する。本発明の熱転写シートには三つのタイプがある。すなわち、第一のタイプは、添付図面の図1に記載されたような、熱溶融転写シートであり、支持体11の上に、光熱変換層12、そして画像形成層14がこの順に積層された構成をとるものである。第二のタイプは、添付図面の図2に記載されたような、所謂アブレーションを利用する熱転写シートであり、支持体21の上に、光熱変換層22、感熱剥離層23、そして画像形成層24がこの順に積層された構成をとるものである。そして第三のタイプは、添付図面の図3に記載されたような、昇華性色素転写シートであり、支持体31の上に、光熱変換層32、そして画像形成層34がこの順に積層された構成をとるものである。支持体、光熱変換層は、いずれのタイプにおいても同様な材料、同様な層構成で構成することができる。

【0016】本発明の熱転写シートを構成する材料について、次に説明する。熱転写シートの支持体の材料には特に限定ではなく、各種の支持体材料を目的に応じて用いることができる。そのような支持体材料の好ましい例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ステレンーアクリロニトリル共重合体などの合成樹脂材料から形成されたシートを挙げることができる。なかでも、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートが、機械的強度や熱に対する寸法安定性を考慮すると好ましい。なお、本発明の画像形成方法をカラープルーフの作成に用いる場合には、一般に受像シート支持体を印刷本紙などの不透明なシート材料とするため、熱転写シートの支持体はレーザ光を透過させる透明な合成樹脂材料から形成することが好ましい。

【0017】熱転写シートの支持体には、その上に設けられる光熱変換層との密着性を向上させるために、表面活性化処理および/または一層または二層以上の下塗層の付設を行なうことが好ましい。表面活性化処理の例としては、グロー放電処理、コロナ放電処理などを挙げることができる。下塗層の材料としては、支持体と光熱変換層の両表面に高い接着性を示し、かつ熱伝導性が小さく、また耐熱性に優れたものであることが好ましい。下塗層の材料の例としては、スチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ゼラチンなどを挙げることができる。下

塗層の厚さは下塗層全体の厚さとして、通常0.01~2μmの範囲に入るように選ばれる。また、画像記録シートの光熱変換層付設側とは反対側の表面には、必要に応じて、反射防止層などの各種の機能層の付設、あるいは表面処理を行なうこともできる。

【0018】本発明の特徴とする光熱変換層は、光熱変換物質とポリアミド酸を含む塗布液を塗布乾燥して得られた層である。光熱変換物質は、一般的にはレーザ光を吸収することのできる色素(顔料など)であり、このような色素(顔料など)の例としては、カーボンブラックのような黒色顔料、フタロシアニン、ナフタロシアニンのような可視から近赤外域に吸収を有する大環状化合物の顔料、光ディスクなどの高密度レーザ記録のレーザ吸収材料として使用される有機染料(インドレニン染料等のシアニン染料、アントラキノン系染料、アズレン系色素、フタロシアニン系染料)およびジチオールニッケル錯体等の有機金属化合物色素を挙げることができる。なお、記録感度を高めるために光熱変換層はできるだけ薄いことが好ましく、そのためレーザ光波長領域において大きい吸光係数を示すシアニン系色素やフタロシアニン系色素を用いることが望ましい。なお、光熱変換層のレーザ光吸収性材料としては、金属材料などの無機材料も使用できる。金属材料は、粒子状(たとえば、黒化銀)として使用する。

【0019】上記塗布液に含有されるポリアミド酸は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの付加反応により得られたものである。ポリアミド酸を生成するために用いられるテトラカルボン酸二無水物の例としては、以下のものを挙げることができる。1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、1,4-ビス(2,3-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1,3-ビス(2,3-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1,2,4,5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニル二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、4,4'-ビス(2,3-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルエーテル二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルエーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルフィド二無水物、4,

7

4' - ビス (2, 3-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルスルフィド二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) スルホン二無水物、4, 4' - ビス (2, 3-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルスルホン二無水物、4, 4' - ビス (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルスルホン二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ベンソフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3', 3, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4-ビス (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ベンゾフェノン二無水物、ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、1, 1-ビス (3, 4-ジカルボキシフェノル) エタン二無水物、1, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、2, 2-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、2, 2-ビス [4-(2, 3-ジカルボキシフェノキシ) フェニル] プロパン二無水物、4-(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)-4'-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニル-2, 2-プロパン二無水物、2, 2-ビス [4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)-3, 5-ジメチルフェニル] プロパン二無水物、2, 3, 4, 5-チオフェンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 4, 5-ピロリジンタトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピラジンテトラカルボン酸二無水物、1, 8, 9, 10-フェナントレンテトラカルボ酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボ酸二無水物、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物、1, 3-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物、1, 1-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) -1-フェニル-2, 2, 2-トリフルオロエタン二無水物、2, 2-ビス [4-(3, 4-ジカルボキシフェニル) フェニル] ヘキサフルオロプロパン二無水物、1, 1-ビス [4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル] -1-フェニル-2, 2, 2-トリフルオロエタン二無水物、4, 4' - ビス [2-(3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロイソイソプロピル] ジフェニルエーテル二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシクロペンチル酢酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物。

10

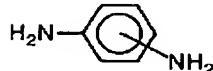
物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセンジカルボン酸二無水物、ビシクロ[2,2,2]-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、3,5,6-トリカルボキシノルポルナン-2-酢酸二無水物、テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物。上記のうちでは、芳香族系のテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

【0020】また、ポリアミド酸を生成するために用いられるジアミンの例としては、以下のものを挙げることができる。

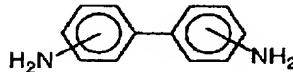
【0021】

〔化 1 〕

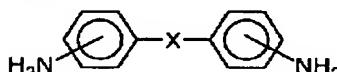
(1)



(2)

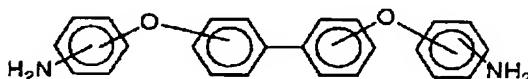


(3)

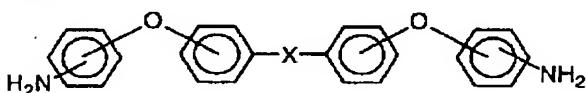


$$X: \text{---O---}, \text{---CH}_2\text{---}, \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ | \\ -\text{C---} \\ | \\ \text{CF}_3 \end{array}$$

(4)



(5)



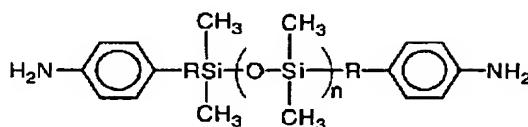
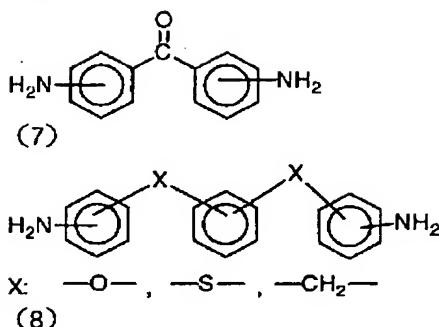
$$x: \text{---O---}, \text{---CH}_2\text{---}, \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ | \\ -\text{C---} \\ | \\ \text{CF}_3 \end{array}$$

[0022]

【化2】

9

(6)



(R : アルキレン基)

【0023】光熱変換層は、上記光熱変換物質と、上記のテトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応により得られたポリアミド酸を溶解した溶液とからなる塗布液を調製し、これを前記支持体上に塗布し、乾燥することにより設けることができる。ポリアミド酸を溶解するための有機溶媒としては、例えば、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N-メチルピロリドン(NMP)などのアミド系の溶媒、クレゾール、クロルフェノールのようなフェノール系の溶媒、及びジエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル系の溶媒を挙げることができる。塗布、乾燥は、通常の塗布、乾燥方法を利用して行うことができる。乾燥は、通常300°C以下の温度で行う。好ましくは、200°C以下であり、特に支持体としてポリエチレンテレフタレートの使用を考慮すると、その温度は、80~150°Cの範囲であることが更に好ましい。なお、上記のような乾燥温度においても用いるポリアミド酸によってはポリイミドへの反応が一部進行する。従って、乾燥後の光熱変換層は、部分的にイミド構造を有するポリアミド酸を主成分としたバインダで構成される。

【0024】以上のように形成される光熱変換層は、色素(染料または顔料)とバインダが、固形分重量比で1:20~2:1(色素:バインダ)の範囲にあることが好ましく、特に1:10~2:1の範囲にあることが好ましい。バインダの量が少なすぎると、光熱変換層の凝集力が低下し、形成画像が受像シートに転写される際に、一緒に転写されやすくなり、画像の混色の原因となる。またバインダが多くなると、一定の光吸収率を達成するためには光熱変換層の層厚を大きくする必要があり、感度低下を招きやすい。上記の色素とバインダとからなる光熱変換層の層厚は、0.03~0.8μmの範囲にあることが好ましく、更に好ましくは、0.05~

0.3μmである。また光熱変換層は、700~2000nmの波長域における吸光度(光学密度)の極大が0.1~1.3の範囲(更に好ましくは、0.2~1.1の範囲)にあることが好ましい。

【0025】なお、熱転写シートの光熱変換層は、画像形成方法の実施においてレーザを照射した場合に、極めて高い温度まで上昇する。そして、例えば、アブレーション法を利用する場合には、高温となった光熱変換層は、その上の感熱剥離層(光熱変換層で発生した熱の作用により気体を発生する感熱材料を含む層)に熱を伝え、感熱剥離層の感熱材料は、その熱により分解して気体を発生するか、あるいは付着水などの放出を行ない、これにより、光熱変換層と画像形成層との間の接合強度を弱める作用をする。従って、独立した感熱剥離層を設ける場合には、光熱変換層のバインダの耐熱性は感熱剥離層の感熱材料よりも高いことが望ましい。すなわち、光熱変換層のバインダの熱変形温度や熱分解温度などは、感熱剥離層の感熱材料の熱変形温度や熱分解温度などよりも高いことが好ましい。本発明においては、光熱変換層をポリアミド酸を用いて形成しているため、得られる光熱変換層には感熱剥離層の感熱材料よりも高い耐熱性を持たせることができる。

【0026】あるいは、光熱変換層に感熱材料が含まれ、その結果、光熱変換層自体が感熱剥離層を兼ねる場合には、高温となった光熱変換層に含まれる感熱材料が、その熱により分解して気体を発生するか、あるいは付着水などの放出を行ない、これにより、光熱変換層と画像形成層との間の接合強度を弱める作用をする。

【0027】光熱変換層には、その光熱変換層内で発生した熱の作用により気体を発生する感熱材料が含まれていても良い。そのような感熱材料としては、それ自身が熱により分解もしくは変質して気体を発生する化合物(ポリマーまたは低分子化合物)、あるいはその材料の特

30

40

50

性として水分などの易気化性气体を相当量吸収もしくは吸着している化合物（ポリマーまたは低分子化合物）などを用いることができる。なお、それらは併用することも可能である。熱により分解もしくは変質して气体を発生するポリマーの例としては、ニトロセルロースのような自己酸化性ポリマー、塩素化ポリオレフィン、塩素化ゴム、ポリ塩化ゴム、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンのようなハロゲン含有ポリマー、水分などの揮発性化合物が吸着されているポリイソブチルメタクリレートなどのアクリル系ポリマー、水分などの揮発性化合物が吸着されているエチルセルロースなどのセルロースエステル、水分などの揮発性化合物が吸着されているゼラチンなどの天然高分子化合物などを挙げることができる。熱により分解もしくは変質して气体を発生する低分子化合物の例としては、ジアゾ化合物やアジド化合物のような発熱分解して气体を発生する化合物を挙げることができる。なお、上記のような、熱による感熱材料による分解や変質等は、280°C以下で発生することが好ましく、特に230°C以下で発生することが好ましい。

【0028】本発明の熱転写シート（第二のタイプ）の光熱変換層の上には、光熱変換層で発生した熱の作用により气体を発生する感熱材料を含む感熱剥離層が設けられている。そのような感熱材料としては、それ自身が熱により分解もしくは変質して气体を発生する化合物

（ポリマーまたは低分子化合物）、あるいはその材料の特性として水分などの易気化性气体を相当量吸収もしくは吸着している化合物（ポリマーまたは低分子化合物）などを用いることができる。それらは併用することも可能である。なお、感熱剥離層に導入する、光熱変換層で発生した熱の作用により气体を発生する感熱材料の例は、上記の説明で挙げたものと同様である。なお、感熱剥離層で、感熱材料として低分子化合物を用いる場合には、バインダと組合せることが望ましい。その場合のバインダとしては、上記のそれ自身が熱により分解もしくは変質して气体を発生するポリマーでもよく、あるいはそのような性質を持たない通常のポリマーバインダでも良い。感熱性の低分子化合物とバインダとを併用する場合には、前者と後者の重量比で、0.02:1~3:1、特に0.05:1~2:1の範囲にあることが好ましい。感熱剥離層は、光熱変換層を、そのほぼ全面にわたって被覆していることが望ましく、その厚さは一般に0.03~1μm、特に0.05~0.5μmの範囲にあることが好ましい。

【0029】なお、支持体の上に、光熱変換層、感熱剥離層、そして画像形成層がこの順に積層された構成の熱転写シート（第二のタイプ）の場合には、感熱剥離層は、光熱変換層から伝えられる熱により分解、変質などを起し、气体を発生する。そして、この分解あるいは气体発生により、感熱剥離層が一部消失するか、あるいは感熱剥離層内で凝集破壊が発生し、光熱変換層と画像形

成層との間の結合力が低下する。このため、感熱剥離層の挙動によっては、その一部が画像形成層に付着して、最終的に形成される画像の表面に現われ、画像の混色の原因となることがある。従って、そのような感熱剥離層の転写が発生しても、形成された画像に混色が目視的に現われないように、感熱剥離層は着色が小さいこと（即ち、可視光に対して高い透過性を示すこと）が望ましい。具体的には、感熱剥離層は、可視光に対し、光吸収率が50%以下、好ましくは10%以下である。

【0030】本発明の熱転写シートにおいて、第二のタイプの場合には、光熱変換層の上には感熱剥離層を介して画像形成層が設けられる。または第一のタイプや第三のタイプの場合には、光熱変換層の上には直接画像形成層が設けられる。第一のタイプや第二のタイプの画像形成層は、記録画像を可視化するための色剤と熱可塑性バインダとを主構成材料とする層である。一方第三のタイプの画像形成層は、記録画像を可視化するための昇華性色素と熱可塑性バインダとを主構成材料とする層である。なお、第三のタイプの画像形成層については後述する。

【0031】第一のタイプや第二のタイプの画像形成層に含まれる色剤としては、従来から熱溶融転写シートにおいて公知の染料あるいは顔料の中から適宜選択して用いることができる。このような染料としては、例えば、Disperse Red 1、Disperse Yellow 3、Disperse Yellow 2 3 及び Disperse Yellow 6 0などのアゾ系染料、Disperse Violet 2 8、Disperse Blue 1 4、Disperse Blue 2 6、Disperse Red 4、Disperse Red 6 0 および Disperse Yellow 1 3などのアントラキノン系染料、及び Disperse Yellow 5 4、Disperse Yellow 6 1、Disperse Yellow 8 2 及び Disperse Blue 2 0などの染料を挙げることができる。

【0032】また顔料は一般に有機顔料と無機顔料とに大別され、前者は特に塗膜の透明性に優れ、後者は一般に隠蔽性に優れる。本発明の熱転写シートを印刷色校正用に用いる場合には、印刷インキに一般に使用されるイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックと一致するか、あるいは色調が近い有機顔料が好適に使用される。またその他にも、金属粉、蛍光顔料等も用いる場合がある。好適に使用される顔料の例としては、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、アントリキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ニトロ系顔料を挙げることができる。また、色相別に代表的な顔料を分けて記載すれば以下のようになる。

### 【0033】1) 黄色顔料

ハンザイエローG、ハンザイエロー5G、ハンザイエロー10G、ハンザイエローA、ピグメントイエローL、パーマネントイエローNCG、パーマネントイエローFG L、パーマネントイエローHR。

### 2) 赤色顔料

13

パーマネントレッド4R、パーマネントレッドF2R、パーマネントレッドFRL、レーキレッドC、レーキレッドD、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、アリザリンレーキ、ローダミンレーキB。

## 3) 青色顔料

フタロシアニンブルー、ビクトリアブルーレーキ、ファストスカイブルー。

## 4) 黒色顔料

カーボンブラック。

【0034】画像形成層の熱可塑性バインダの例としては、次のような熱可塑性ポリマーを挙げることができる。メチルセルロース、エチルセルロース、三酢酸セルロースのようなセルロース誘導体、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどのアクリル酸系モノマーの単独重合体または共重合体、ポリ塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマールなどのビニル系ポリマー、ポリスチレン、スチレン-マレイン酸共重合体などのスチレン系ポリマー、ポリブタジエン、ポリイソプレンなどのゴム系ポリマー、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのポリオレフィン及びその共重合体、フェノール樹脂、アイオノマー樹脂。上記の樹脂のなかでも、 $T_g$ が30～120°Cの範囲にあるものが好ましく、たとえば、ポリビニルブチラールやアクリル系ポリマーが好ましい。また、熱可塑性ポリマーの平均分子量は5000～100000の範囲にあることが望ましい。溶融転写型の画像形成層中の色剤と熱可塑性樹脂バインダとの重量比は、0.5：1～4：1の範囲にあることが好ましい。

【0035】次に第三のタイプ（昇華性色素転写シート）の画像形成層について詳述する。第三のタイプの画像形成層も基本的には、前記の第一のタイプ（熱溶融転写シート）や第二のタイプ（アブレーション法による転写シート）の画像形成層と、色剤として昇華性色素（加熱により、色素（固体状態）が気化し、拡散移動により転写画像を形成する）を用いること以外は、同様に構成することができる。即ち、前記の熱可塑性バインダおよび昇華性色素を主構成材料とする層として構成することができる。本発明で用いる昇華性色素（染料）は、イエロー色素、マゼンタ色素、シアン色素のいずれも用いることができる。イエロー色素としては、例えば、カヤセットイエローAG、カヤセットイエロー963、MSイエローVP、MSイエローVPH、MSイエローHSO-246、マクロレックスイエロー6G、フォランブリリアントイエローS-6GL、SYS-1、メチル系色素、キノフタロン系色素、アゾ系色素を挙げることができる。マゼンタ系色素としては、例えば、カヤセットレッドTD-FB、MSマゼンタVP、MSマゼンタHM-1450、MSマゼンタHSO-147、MSマゼンタHM-1450、MSレッドG、マクロレックスレッド

10

20

30

40

50

14

ドバイオレットR、カヤセットレッド130、SMS-2、SMS-3、SMS-4、アントラキノン系色素、アゾメチレン系色素およびアゾ系色素を挙げることができる。シアン色素としては、例えば、カヤセットブルー714、カヤセットブルーFR、カヤセットブルー136、カヤセットブルー814、カヤセットブルー778、MSシアンVPG、MSシアンHM-1238、MSシアンHSO-144、MSシアンHSO-16、セレスブルー、SCM-1、ナフトキン系色素、アントラキノン系色素、およびアゾメチレン系色素を挙げができる。第三のタイプの画像形成層中の昇華性色素と熱可塑性樹脂バインダとの重量比も前記色剤と熱可塑性樹脂バインダと同様な範囲であることが好ましい。

【0036】画像形成層（第一～第三のいずれのタイプにおいても）は更に可塑剤を含むこともある。すなわち、特に多色画像を作成するために、同一の受像シート像に多数の画像層（画像が形成された画像形成層）を繰返し重ねさせるような操作を行なう場合には、画像層間の密着性を高めるために画像形成層に可塑剤を含ませることが好ましい。そのような可塑剤の例としては、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル、フタル酸ジノニル、フタル酸ジラウリル、フタル酸ブチルラウリル、フタル酸ブチルベンジルなどのフタル酸エステル類、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)などの脂肪族二塩基酸エステル、リン酸トリクレジル、リン酸トリ(2-エチルヘキシル)などのリン酸トリエステル類、ポリエチレングリコールエステルなどのポリオールポリエステル類そしてエポキシ脂肪酸エステルなどのエポキシ化合物が挙げられる。また、上記のような一般的な可塑剤以外にも、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリメタクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリトリットトリアクリレート、ペンタエリトリットテトラアクリレート、ジペンタエリトリット-1-ポリアクリレートのようなアクリル酸エステル類も、用いられるバインダの種類によっては好適に併用される。なお、可塑剤は二以上組合せて用いてもよい。

【0037】また、可塑剤は一般的に、画像形成層において、色剤（あるいは昇華性色素）と結合剤の総量と可塑剤との重量比で、100:1～100:3、好ましくは100:2～100:15の範囲で用いられる。画像形成層には、上記の各成分に加えて、更に必要に応じて、界面活性剤、増粘度剤などが添加される。画像形成層の層厚（乾燥層厚）は目的によって変えられるが、一般に10μmを越えることはなく、通常は0.1～2μm（好ましくは0.1～1.5μm）の範囲内で調整される。

【0038】画像形成層は、そのまま露出状態で取扱うと、傷が容易に付くため、その表面に通常受像シートを

積層した状態で保存、流通、そして画像記録形成操作が行なわれる。ただし、受像シートを付設しない状態で保存流通、画像記録を行なうことも可能であり、そのような場合には、画像形成層の表面には保護用のカバーフィルム（例、ポリエチレンテレフタレートシート、ポリエチレンシートなど）を付設しておくことも可能である。

【0039】次に、受像シートについて説明する。受像シートは、プラスチックシート、金属シート、ガラスシート、紙などのような通常のシート状の基材であり、通常は、その表面に一ないし二以上の受像層を付設して用いられる。プラスチックシートの例としては、ポリエチレンテレフタレートシート、ポリカーボネートシート、ポリエチレンシート、ポリ塩化ビニルシート、ポリ塩化ビニリデンシート、ポリスチレンシート、スチレンーアクリロニトリルシートなどを挙げることができる。また、紙としては印刷本紙、コート紙などを用いることができる。受像シートの基材の厚さは、通常10～400μm、特に25～200μmとされる。受像シートの表面は、受像層との密着性あるいは熱転写シートの画像形成層との密着性を高めるために、コロナ放電処理、グロー放電処理などの表面処理が施されていてもよい。

【0040】受像シートは、その表面に画像形成層の記録部分が転写、アプレーションにより容易に転写、固定されることを補助するために、受像シートの表面には前述のように受像層を一層もしくは二層以上付設することが好ましい。受像層は、有機重合体バインダを主体として形成される層である。バインダは熱可塑性樹脂であることが好ましく、その例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどのアクリル系モノマーの単独重合体およびその共重合体、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロースアセテートのようなセルロース系ポリマー、ポリスチレン、ポリビニルピロドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなどのようなビニル系モノマーの単独重合体およびその共重合体、ポリエステル、ポリアミドのような縮合系ポリマー、ブタジエンースチレン共重合体のようなゴム系ポリマーを挙げることができる。受像層のバインダは、画像形成層との間の適度な接着力を得るために、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が90℃より低いポリマーであることが好ましい。また、受像層のガラス転移温度を調節するために可塑剤を併用することも好ましい。

【0041】本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法の実施に際して、受像シートに一旦画像を転写形成した後、これを別に用意した印刷本紙などに転写する場合には、受像層の少なくとも一層を光硬化性材料から形成させておくことが望ましい。そのような光硬化性材料の組成としては、例えば、a) 付加重合によって光重合体を形成しうる多官能ビニル又はビニリデン化合物の少なくとも一種からなる光重合性モノマー、b) 有機重合体

バインダ、c) 光重合開始剤、および必要に応じて熱重合禁止剤等の添加剤、からなる組合せを挙げることができる。上記の多官能ビニル化合物とビニリデン化合物の例としては、ポリオールの不飽和エステル、特にアクリル酸もしくはメタクリル酸のエステル（例、エチレングリコールジアクリレート、グリセリントリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブロパンジオールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリメタクリレート、トリメチルールエタントリアクリレート、ペンタエリトリットジメタクリレート、ペンタエリトリットトリメタクリレート、ペンタエリトリットテトラメタクリレート、ペンタエリトリットジアクリレート、ペンタエリトリットトリアクリレート、ペンタエリトリットテトラアクリレート、ジペンタエリトリット一ポリアクリレート、1, 3-ブロパンジオールジメタクリレート、200～400の分子量を有するポリエチレングリコールのビスアクリレート及びビスマタクリレート）、不飽和アミド、特にそのアルキレン鎖が炭素原子によって開かれていてもよいα, ω-ジアミンを有するアクリル酸及びメタクリル酸の不飽和アミド、およびエチレングリコールジメタクリルアミドを挙げができる。また、多価アルコールと多価の有機酸のエステルと、アクリル酸またはメタクリル酸との縮合によるポリエステルアクリレートを使用することもできる。

【0042】有機重合体バインダとしては、前記の受像層形成用の熱可塑性樹脂バインダが好適に用いられる。前記の光重合性モノマーと上記の有機重合体バインダとは、一般には重量比で0.1：1.0～2.0～1.0の範囲で用いられる。光重合開始剤としては、近紫外部に吸収を有し、可視部に吸収を持たない（あるいは可視部の吸収が少ない）ものが用いられる。そのような光重合開始剤の例としては、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン〔4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン〕、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、フェノントラキノンのような芳香族ケトン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニチルエーテルのようなベンゾインエーテル類、メチルベンゾイン、エチルベンゾイなどのベンゾイン類、ならびに2-(O-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(O-クロロフェニル)-4, 5-(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体を挙げができる。光重合開始剤は、前記の光重合性モノマーに対して一般に0.1～20重量%の範囲の量で用いられる。

【0043】なお、本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法をカラープルーフの作成に使用する場合には、受像シートの受像層を二層とすることが好ましい。すな

わち、受像シートの最上層として光硬化性を有する二層目の受像層を付設し、その二層目の受像層を印刷本紙に転写することにより、実際の印刷物との類似性がより高いカラープルーフを作成することができる。前述のように、本発明の熱転写シートは受像シートと積層状態にして、すなわち画像形成用積層体として、保存、流通、そして画像形成操作を行なうことが望ましい。そのような画像形成用積層体は、熱転写シートの画像形成層側と受像シートの受像側（受像層側）とを重ね合せて、加圧加熱ローラに通すことによって容易に得ることができる。この場合の加熱温度は130°C以下とすることが、そして特に100°C以下とすることが好ましい。

【0044】次に、本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法を説明する。本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法は、熱転写シートの画像形成層の表面に受像シートを積層した画像形成用積層体を用意し、まずその積層体の表面にレーザ光を画像様に時系列的に照射し、その後受像シートと熱転写シートとを剥離させることにより、画像形成層のレーザ光被照射領域が転写した受像シートを得ることにより実施する。レーザ画像記録転写シートと受像シートの接合は、レーザ光照射操作の直前に行なってもよいことは勿論である。このレーザ光照射操作は、通常、画像形成用積層体の受像シート側を、記録ドラム（内部に真空形成機構を有し、表面に多数の微小の開口部を有する回転ドラム）の表面に真空引きにより密着させ、その状態で外側、すなわちレーザ画像記録転写シート側よりレーザ光を照射させる方法により行なわれる。レーザ光の照射はドラムの幅方向に往復するよう走査し、その照射操作中はドラムを一定の角速度で回転させるようにする。

【0045】レーザ光としては、アルゴンイオンレーザ光、ヘリウムネオンレーザ光、ヘリウムカドミウムレーザ光などのガスレーザ光、YAGレーザ光などの固体レーザ光、半導体レーザ、色素レーザ光、エキシマレーザ\*

#### 塗布液組成

	重量部
赤外線吸収色素（IR820B、日本化薬（株）製）	5
バインダ（ポリアミド酸PAA-A、三井東圧化学（株）製）	40
メチルエチルケトン	1000
1-メトキシ-2-プロパノール	1000
界面活性剤（メガファックF-177、 大日本インキ化学工業（株）製）	1

なお、上記ポリアミド酸PAA-A（芳香族系のテトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応により得られたもの）は、N,N-ジメチルアセトアミドの25重量%溶液である。

【0049】2) 支持体表面への光熱変換層の形成  
厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルムの一方の表面上に、上記の塗布液を回転塗布機（ホワイラー）を用いて塗布した後、塗布物を100°Cのオーブン中で2分間乾燥して、該支持体上に光熱変換層を形成

\*光などの直接的なレーザ光が利用される。あるいは、これらのレーザ光を二次高調波素子を通して、半分の波長に変換した光なども用いることができる。本発明の画像形成方法においては、出力パワーや変調のしやすさなどを考慮すると、半導体レーザを用いることが好ましい。また、本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法の実施に際して、レーザ光は、光熱変換層上のビーム径が5~50μm（特に6~30μm）の範囲となるような条件で照射することが好ましく、また走査速度は1m/秒以上（特に3m/秒以上）とすることが好ましい。

【0046】本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法は、黒色マスクの製造、あるいは単色画像の形成に利用することができるが、また多色画像の形成にも有利に利用することができる。本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法で、多色画像を形成するためには、例えは互いに異なる色の色剤を含む画像形成層を有する画像形成用積層体を独立に三種（三色）あるいは四種（四色）製造し、それぞれについて、色分解フィルタによる画像に基づくデジタル信号に従うレーザ光照射と、それに続く画像記録転写シートと受像シートとの引きはがし操作を行ない、各受像シートに各色の色分解画像を独立に形成し、ついでそれぞれの色分解画像を、別に用意した印刷本紙などの実際の支持体もしくはそれに近似した支持体上に順次積層させる方法が利用できる。

#### 【0047】

【実施例】以下に、実施例、及び比較例を記載し、本発明を更に具体的に説明する。

#### 【実施例1】

##### （熱転写シートの作成）

###### 1) 光熱変換層形成用塗布液の調製

下記の各成分をスターラーで攪拌下に混合して光熱変換層形成用塗布液を調製した。

#### 【0048】

した。得られた光熱変換層は、波長700~1000nmの範囲で830nmに吸収極大があり、その吸光度（光学密度：OD）を測定したところ、OD=0.55であった。膜厚は、走査型電子顕微鏡により、光熱変換層の断面を観察したところ、平均で0.07μmであった。

【0050】3) ブラック画像形成層形成用塗布液の調製

下記の各成分をペイントシェーカー（東洋精機（株）

製)で二時間分散処理して、ブラック顔料分散母液を調\* \*製した。

## 顔料分散母液組成

## 重量部

ポリビニルブチラール(電気化学工業(株)製、 デンカブチラール#2000-L)の20重量%溶液 (溶媒:n-プロパノール)	12.6
色材(カーボンブラック顔料、タイプMA-100、 三菱化成(株)製)	24
分散助剤(ソルスパースS-20000、ICI(株)製)	0.8
n-プロピルアルコール	110
ガラスピーズ	100

【0051】下記の各成分をスターラーで攪拌下に混合※た。  
して、黒色マスク用画像形成層形成用塗布液を調製し※

## 塗布液組成

## 重量部

上記顔料分散母液	20
n-プロピルアルコール	60
界面活性剤(メガファックF-176PF、 大日本インキ化学工業(株)製)	0.05

【0052】4)光熱変換層表面へのブラック画像形成層の形成

前記の光熱変換層の表面に、上記塗布液をホワイラーを用いて1分間塗布したのち、塗布物を100℃のオーブン中で2分間乾燥して、光熱変換層の上にブラック画像形成層を形成した。得られた画像形成層の吸光度(光学密度:OD)を測定したところ、OD=3.8(360nm)であった。膜厚は、前記と同様にして測定したところ、平均で1.1μmであった。以上の工程により、★

## 塗布液組成

## 重量部

赤外線吸収色素(IR820B、日本化薬(株)製)	5
バインダ(ポリアミド酸PAA-A、 三井東圧化学(株)製)	40
メチルエチルケトン	600
1-メトキシ-2-プロパノール	600
界面活性剤(メガファックF-177、 大日本インキ化学工業(株)製)	1

なお、上記ポリアミド酸PAA-Aは、前記実施例1で用いたものと同じである。

【0055】2)支持体表面への光熱変換層形成  
厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルムの一方の表面上に、上記の塗布液を回転塗布機(ホワイラー)を用いて塗布した後、塗布物を100℃のオーブン中で2分間乾燥して、該支持体上に光熱変換層を形成した。得られた光熱変換層は、波長700~1000nmの範囲で830nmに吸収極大があり、その吸光度★

★支持体の上に、光熱変換層、およびブラック画像形成層がこの順に設けられた熱転写シートを作成した。

20 【0053】[実施例2]

(熱転写シートの作成)

## 1)光熱変換層形成用塗布液の調製

下記の各成分をスターラーで攪拌下に混合して光熱変換層形成用塗布液を調製した。

【0054】

## 塗布液組成

## 重量部

ニトロセルロース(タイプHIG120、旭化成(株)製)	1
メチルエチルケトン	20
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	30
トルエン	70
界面活性剤(メガファックF-177PF、 大日本インキ化学工業(株)製)	0.014

☆(光学密度:OD)を測定したところ、OD=1.01

(830nm)であった。膜厚は、走査型電子顕微鏡により、光熱変換層の断面を観察したところ、平均で0.

1μmであった。

## 【0056】3)感熱剥離層形成用塗布液の調製

40 下記の各成分をスターラーで攪拌下に混合して感熱剥離層形成用塗布液を調製した。

【0057】

【0058】4) 光熱変換層表面への感熱剥離層の形成  
上記の支持体上に設けた光熱変換層の表面に、上記塗布液をホワイラーを用いて1分間塗布したのち、塗布物を100°Cのオーブン中で2分間乾燥して、該支持体上に感熱剥離層を形成した。膜厚は、走査型電子顕微鏡により、感熱剥離層の断面を観察したところ、平均で0.1 μmであった。感熱剥離層形成後のその吸光度（光学密\*

## 顔料分散母液組成

ポリビニルブチラール（デンカブチラール#2000-L、

電気化学工業（株）製）

## 重量部

12.6

色材（マゼンタ顔料、リオノールレッド6B4290G、

C.I.Pigment Red 57:1、東洋インキ（株）製）

1.8

分散助剤（ソルスパースS-20000、ICI（株）製）

0.8

n-プロピルアルコール

11.0

ガラスビーズ

1.00

【0060】下記の各成分をスターで攪拌下に混合※ ※して、マゼンタ用画像形成層形成用塗布液を調製した。

## 塗布液組成

## 重量部

上記顔料分散母液

1.0

n-プロピルアルコール

6.0

界面活性剤（メガファックF-176PF、

大日本インキ化学工業（株）製）

0.05

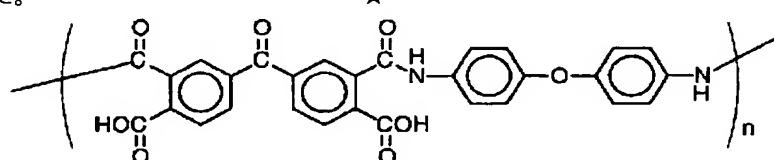
【0061】4) 感熱剥離層表面へのマゼンタ画像形成

## 層の形成

前記の感熱剥離層の表面に、上記塗布液をホワイラーを用いて1分間塗布したのち、塗布物を100°Cのオーブン中で2分間乾燥して、感熱剥離層の上にマゼンタ画像形成層（厚さ0.3 μm：膜厚の測定は、前記と同様に走査型電子顕微鏡を用いて行った）を形成した。得られた画像形成層の吸光度（光学密度）：OD=0.7（グリーンフィルタ、マクベス濃度計での測定値）であった。

30

以上の工程により、支持体の上に、光熱変換層、感熱剥離層、そしてマゼンタ画像形成層がこの順に積層された熱転写シートを作成した。



【0064】なお、得られた光熱変換層は、波長700～1000nmの範囲で830nmに吸収極大があり、その吸光度（光学密度：OD）を測定したところ、OD=1.02(830nm)であった。膜厚は、走査型電子顕微鏡により、光熱変換層の断面を観察したところ、平均で0.1 μmであった。

☆

## 塗布液組成

赤外線吸収色素（IR820B、日本化薬（株）製）

## 重量部

4

バインダ（ポリビニルブチラール、

デンカブチラール#2000-L、電気化学工業（株）製）

4.0

メチルエチルケトン

6.00

1-メトキシ-2-プロパノール

6.00

\*度：OD）を測定したところ、OD=0.96(830nm)であった。

【0059】5) マゼンタ画像形成層形成用塗布液の調製

下記の各成分をペイントシェーカー（東洋精機（株）製）で二時間分散処理して、マゼンタ顔料分散母液を調製した。

## 重量部

12.6

1.8

0.8

11.0

1.00

★【0062】[実施例3]

（熱転写シートの作成）実施例2において、光熱変換層を形成する際に、バインダとして、ポリアミド酸PAA-A（三井東圧化学（株）製）の代わりに、下記の構造式を有するポリアミド酸のジメチルアセトアミド溶液（25重量%の濃度）を使用した以外は、同様にして支持体の上に、光熱変換層、感熱剥離層、そしてマゼンタ画像形成層がこの順に積層された熱転写シートを作成した。

【0063】

【化3】

☆【0065】[比較例1]

（熱転写シートの作成）実施例2において、下記の組成の光熱変換層形成用塗布液を使用して光熱変換層を設けた以外は、同様にして、支持体の上に、光熱変換層、感熱剥離層、そしてマゼンタ画像形成層がこの順に積層された熱転写シートを作成した。

## 重量部

4

6.00

6.00

## 界面活性剤（メガファックF-177、

大日本インキ化学工業（株）製）

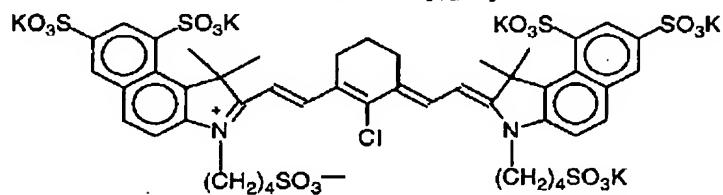
なお、得られた光熱変換層は、波長700～1000nmの範囲で830nmに吸収極大があり、その吸光度（光学密度：OD）を測定したところ、OD=1.00(830nm)であった。また膜厚は、走査型電子顕微鏡により、光熱変換層の断面を観察したところ、平均で0.1μmであった。

## 塗布液組成

下記式で示される赤外線吸収色素

(FT-5015、日本化薬（株）製)

【0067】



【0068】

バインダ（ポリビニルアルコール205、（株）クラレ製）

水

重量部

4

600

なお、得られた光熱変換層は、波長700～1000nmの範囲で830nmに吸収極大があり、その吸光度（光学密度：OD）を測定したところ、OD=1.03(830nm)であった。また膜厚は、走査型電子顕微鏡により、光熱変換層の断面を観察したところ、平均で0.1μmであった。

【0069】 [熱転写シートとしての評価] 以上のような各熱転写シートの製造過程において、あるいは製造後の各熱転写シートについてその性能評価を行った。性能評価は、光熱変換層の溶剤による影響、保存耐久性、及び転写画像の画質の点について行った。

## （1）光熱変換層の溶剤による影響

熱転写シートの製造過程（光熱変換層を形成後）において、光熱変換層を感熱剥離層、あるいは画像形成層用の塗布液に含まれる溶剤に浸漬し、浸漬前後の光熱変換層の吸光度を測定することにより評価した。浸漬前後の吸光度の変化が大きいほど溶剤による影響が大きいことを★

## 塗布液組成

ポリ塩化ビニル（ゼオン25、日本ゼオン（株）製）

重量部

9

界面活性剤（メガファックF-177P、

0.1

大日本インキ化学工業（株）製）

メチルエチルケトン

130

トルエン

35

シクロヘキサン

20

ジメチルホルムアミド

20

【0072】2) 支持体表面への第一受像層形成

支持体（厚さ75μmのポリエチレンテレフタートフィルム）の一方の表面上に上記の塗布液をホワイラーを用いて塗布した後、塗布物を100°Cのオーブン中で250

1

## \*【0066】[比較例2]

（熱転写シートの作成）実施例2において、下記の組成の光熱変換層形成用塗布液を使用して光熱変換層を設けた以外は、同様にして、支持体の上に、光熱変換層、感熱剥離層、そしてマゼンタ画像形成層がこの順に積層された熱転写シートを作成した。

\*

重量部

4

※※【化4】

★示す。

## （2）保存耐久性

熱転写シートの製造過程（光熱変換層を形成後）において、45°C、75%RHの条件の雰囲気下で3日間放置後の光熱変換層の吸光度を測定することにより評価した。

（3）転写画像の画質は、下記のように受像シートを作成し、これと熱転写シートとを用いて下記のような画像形成用積層体を作成した後、これにレーザを照射し、レーザ記録後の受像シート上に転写された画像の線幅を測定することにより、評価した。

結果をまとめて表1に示す。

## 【0070】（受像シートの作成）

## 1) 第一受像層形成用塗布液の調製

下記の各成分をスターラーで攪拌下に混合して第一受像層形成用塗布液を調製した。

## 【0071】

重量部

9

分間乾燥して、該支持体上に第一受像層（厚さ1μm）を形成した。

## 【0073】3) 第二受像層形成用塗布液の調製

下記の各成分をスターラーで攪拌下に混合して第二受像

層形成用塗布液を調製した。

塗布液組成

	重量部
メチルメタクリレート／エチルアクリレート／メタクリル酸 共重合体 (ダイヤナールBR-77、三菱レーション(株)製)	1.7
アルキルアクリレート／アルキルメタクリレート共重合体 (ダイヤナールBR-64、三菱レーション(株)製)	1.7
ペンタエリスリトールテトラアクリレート (A-TMMT、新中村化学(株)製)	2.2
界面活性剤 (メガファックF-177P、 大日本インキ化学工業(株)製)	0.4
メチルエチルケトン	1.00
ハイドロキノンモノメチルエーテル	0.05
2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (光重合開始剤)	1.5

4) 第一受像層表面への第二受像層形成

支持体上の第一受像層の表面上に上記の塗布液をホワイラーを用いて塗布した後、塗布物を100°Cのオーブン中で2分間乾燥して、該支持体上に第一受像層(厚さ26μm)を形成した。以上の工程により、支持体の上に、二層の受像層が積層された受像シートを作成した。

【0075】(画像形成用積層体の作成) 上記のようにして作成した熱転写シートと受像シートとをそれぞれ室温で一日放置したのち、熱転写シートのマゼンタ画像形成層の上に、受像シートの受像層側を重ね、この状態で、表面温度70°C、圧力4.5kg/cm<sup>2</sup>のヒートローラに速度200cm/分で通して、それらを一体化し、積層体を作成した。なお、熱転写シートと受像シートとがヒートローラを通過する際にそれぞれのシートが到達する温度を熱電対で測定したところ、約50°Cであった。また圧力は、富士写真フィルム(株)製の圧力測定用の感圧発色材料(プレスケール)を用い、室温のローラを通して測定した。

【0076】(画像形成用積層体への画像記録) 上記で得られた積層体を室温で約10分間放置して充分に冷却した。次いで、この積層体を、真空吸着用のサクション穴が設けられた回転ドラムに、受像シート面側がドラム※

※表面に接するようにして積層体を巻き付け、ドラム内部を真空にすることによって、積層体をドラム表面に固定した。上記のドラムを回転させ、ドラム上の画像形成用積層体の表面に外側から波長830nmの半導体レーザ光を、光熱変換層の表面で径が7μmのスポットとなるよう集光し、回転ドラムの回転方向(主走査方向)に対して直角方向に移動させながら(副走査)、積層体へのレーザ画像(画線)記録を行なった。レーザ照射条件は次の通りである。

レーザパワー：110mW

主走査速度：10m/秒

副走査ピッチ(1回転当たりの副走査量)：20μm

【0077】(転写画像の形成および転写画像の観察)  
上記のレーザ画像記録を行なった積層体をドラムから取り外し、受像シートと熱転写シートとを手で引きはがしたところ、画像(画線)形成層のレーザ照射部のみが転写シートから受像シートに転写されているのが確認された。光学顕微鏡により転写画像を観察したところ、レーザ照射部が線状に記録されていた。この記録線幅を測定した。

【0078】

【表1】

表1

	光熱変換層の性能評価			レーザ記録 性能 記録線幅 (μm)	
	溶剤浸漬試験前後の吸光度 (830nm)		保存耐久性 (45°C、75%、3日間) 前後の吸光度変化		
	前	後			
実施例1	0.55	0.52	0.02	5.3	
実施例2	1.01	0.94	0.04	5.6	
実施例3	1.02	0.95	0.02	4.8	
比較例1	1.00	0.58	0.04	転写せず	
比較例2	1.03	1.03	0.71	5.2	

【0079】上記表1に示された結果から、ポリアミド酸を使用して光熱変換層を形成した場合には、この上層に設ける層の塗布液（溶剤）に影響されることなく、高性能の光熱変換層を形成することができる。従って光熱変換層に含有されているIR色素の上層への移行も生じることなく、これによる感度の低下やかぶりのない良好な転写画像を得ることができる。また保存耐久性も良好である。一方、比較例1のようにポリビニルチラールを用いて光熱変換層を形成した場合には、この上層に設ける層の塗布液（溶剤）に大きく影響を受け、大幅な吸光度の低下が見られた。またレーザ記録時に発生した熱により、感熱剥離層、画像形成層と融着が生じ、画像の転写操作ができなかつた。また比較例2に見られるよう\*

## 1) 光熱変換層形成用塗布液

## 塗布液組成

	重量部
赤外線吸収色素（IR820B、日本化薬（株）製）	5
バインダ（ポリアミド酸PAA-A、三井東圧化学（株）製）	40
メチルエチルケトン	600
1-メトキシ-2-プロパノール	600
界面活性剤（メガファシクF-177、大日本インキ化学工業（株）製）	1

なお、上記ポリアミド酸PAA-Aは、前記実施例1で用いたものと同じである。

※

## 2) 画像形成層形成用塗布液

## 塗布液組成

	重量部
昇華性色素（カヤセットブルー136、日本化薬（株）製）	4
エチルヒドロキシエチルセルロース（ハーキュレス社製）	6
トルエン	40
メチルエチルケトン	40
ジオキサン	10

## 【0082】[実施例5]

(昇華型熱転写シートの作成)

実施例4において、画像形成層形成用塗布液を下記の組★

## 画像形成層形成用塗布液

## 塗布液組成

	重量部
昇華性色素（カヤセットブルー906、日本化薬（株）製）	10
エチルセルロース	10
サイロイド（富士デビソン製シリカゲル）	10
イソプロピルアルコール	30

【0083】[昇華型熱転写シートとしての評価] 以上のようにして得られた各熱転写シートの性能評価を前記と同様な項目について同様な方法で行った。なお、レーザ記録における主走査速度は6m/秒とした。結果を表☆

★成のものに変えた以外は、実施例4と同様にして支持体の上に、光熱変換層、および画像形成層がこの順に積層された熱転写シートを作成した。

	重量部
昇華性色素（カヤセットブルー906、日本化薬（株）製）	10
エチルセルロース	10
サイロイド（富士デビソン製シリカゲル）	10
イソプロピルアルコール	30

☆2に示す。

## 【0084】

## 【表2】

表2

光熱変換層の性能評価		レーザ記録	
溶剤浸漬試験前後の吸光度 (830nm)		保存耐久性 (45°C、75%、3日間)	性能
前	後	前後の吸光度変化	記録線幅 (μm)

実施例4	1. 0 1	0. 9 7	0. 0 2	4. 8
実施例5	1. 0 1	0. 9 5	0. 0 2	4. 6

【0085】上記表2に示された結果から、ポリアミド酸を使用して光熱変換層を形成した場合には、前記と同様に上層である画像形成層の塗布液（溶剤）に影響されることなく、高い性能の光熱変換層を設けることができる。ことがわかる。

#### 【0086】

【発明の効果】本発明の熱転写シートは、その光熱変換層がポリアミド酸を用いて形成されているため、この上に設ける層の塗布液による影響を殆ど受けることはない。またこのように構成した光熱変換層は、高い耐熱性、耐湿性を有しており、従って本発明の熱転写シートを用いることにより、転写阻害を生じることなく、かつかぶりのない良好な転写画像を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の熱転写シートの一つの例（第一のタイプ）の断面の構成を模式的に示す図である。

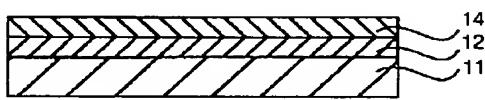
【図2】本発明の熱転写シートの一つの例（第二のタイプ）の断面の構成を模式的に示す図である。

【図3】本発明の熱転写シートの一つの例（第三のタイプ）の断面の構成を模式的に示す図である。

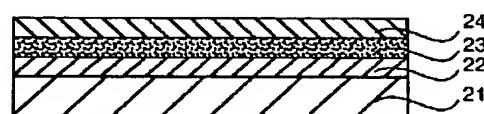
#### 【符号の説明】

10	1 1 支持体
	1 2 光熱変換層
	1 4 画像形成層
	2 1 支持体
	2 2 光熱変換層
	2 3 感熱剥離層
	2 4 画像形成層
	3 1 支持体
	3 2 光熱変換層
	3 4 画像形成層

【図1】



【図2】



【図3】

